

АЛЬТЕРНАТИВНА ТЕХНОЛОГІЯ ІСНУЮЧИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ

Демчук І.М.¹, Столяренко Г.С.², Кузнєцова С.Ю.¹, Фоміна Н.М.²

1 – Публічне акціонерне товариство «АЗОТ», м. Черкаси

2 – Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси

e-mail: ivannademcuk19@gmail.com

Відповідно до рішення Європейської економічної комісії Організації Об'єднаних Націй і Декларації про маловідходну і безвідходну технології, важливим напрямком захисту довкілля є створення та реалізація маловідходних технологій.

Всі відомі схеми виробництва карбаміду з NH_3 і CO_2 розділені на 5 груп:

I. Процеси без рецикла (з переробкою NH_3 , а інколи CO_2 , в солі амонію).

II. Процеси з частинним рециклом NH_3 .

III. Процеси з рециркуляцією гарячих газів.

IV. Процеси з рециркуляцією вуглеамонійних солей в розчині або у вигляді суспензії (рідинний рецикл).

V. Процеси, основані на селективному вилученні газової фази одного з компонентів і роздільного повернення NH_3 і CO_2 в цикл (газовий рецикл).

Схеми з I до III групи, внаслідок малої рентабельності виробництва, втратили свою актуальність та на даний час не експлуатуються. Самими розповсюдженими є схеми з рідинним рециклом. Технологічний процес складається із таких основних технологічних стадій:

1. Очистка діоксиду вуглецю від горючих домішок.

2. Синтез карбаміду із NH_3 та CO_2 .

3. Рецикл.

4. Випаровування розчину карбаміду, гранулювання.

5. Абсорбція, десорбція, гідроліз.

Основна частина стічних вод виробництва карбаміду утворюється у вузлі конденсації сокової пари, яка виділяється при зневодненні розчину карбаміду. Дегідратація карбаміду перебігає у вакуум-випарних апаратах. Відповідно до стехіометричного рівняння синтезу карбаміду, кількість води, яку слід видалити з процесу, теоретично не може бути менше 0,3 т/т $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Практично, у зв'язку з використанням парових ежекторів для створення вакууму у системах зневоднення, ця кількість може досягати до 1,5 м³/т. Наприклад, при виробництві карбаміду по стріпінг-процесу продуктивністю 330000 т/рік утворюється не менше 222 000 м³/рік КСП, фактично ~ 500 000 м³/рік.

Для очищення від сполук Нітрогену, що містяться в конденсаті сокової пари, стоки піддають двоступеневої десорбції і гідролізу. Утилізація залишкових N-вмісних сполук в промислових умовах здійснюється на біологічних очисних спорудах. Незважаючи на те, що такий багатоступеневий спосіб очищення призводить до 72–77 %-го зниження сполук N, даний спосіб потребує високих витрат електричної та теплової енергії.

Ціллю роботи стала розробка технології утилізації аміаку і карбаміду, які є одними із основних складових азотовмісних стоків виробництва карбаміду, утворених в результаті конденсації сокової пари.

Очищення води від сполук азоту: хлорування, озонування, ультрафіолетовим опроміненням, за допомогою іонообмінних матеріалів, віддувкою аміаку повітрям потребує використання дорогих реагентів та спеціального обладнання, досить енергоємне, а також, у випадку очищення забрудненої води від сполук, котрі містять амідний та нітратний азот, є малоефективним. Мембранні методи забезпечують достатній ступінь очищення забруднених сполуками азоту стоків, але вони економічно нерентабельні.

Для встановлення доцільності проведення дослідження пошуку альтернативних способів очищення стічних вод виробництва карбаміду проведено визначення економічної ефективності ліквідації стадії очищення стічних вод. В результаті дослідження встановлено, що можна заощадити близько 2,4 % від собівартості карбаміду.

Один з методів очищення конденсатів сокової пари, котрі містять сполуки амідного та амонійного азоту, а саме – метод електроактивації був апробований в лабораторних умовах при проведенні дослідницької роботи над даною темою. Чиста вода погано проводить електричний струм, але все ж таки має властивість електропровідності, що пояснюється незначною дисоціацією води на іони водню і гідроксид-іони. Конденсати сокової пари в своєму складі майже не містять великої кількості розчинених іонів, тому для зниження витрат електроенергії прийнято рішення вводити в стоки розчини натрію хлористого. В процесі утворилися іони гіпохлориту, котрі, вступаючи в реакцію з карбамідом, утворили нову сполуку, що в подальшому ідентифікована як гідразин. Вихід гідразину був дуже малий, тому його наявність вдалося підтвердити тільки якісно.

Тема очистки стічної води повернулася в русло використання стоків у якості вторинної сировини для синтезу гідразину.

Проведено низку дослідів при детермінації методів та параметрів. Прийнято рішення інтенсифікації процесів за допомогою електромагнітного нагріву синтез-розчину. Для цього створена математична модель кінетики хімічних реакцій, що ініціюються електромагнітним нагрівом, яка являє собою рівняння теплопровідності (1) та рівняння Ареніуса (2):

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - m \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial \tau} + P(x, \tau) \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = k_0 f(\eta) e^{\frac{W}{RT}}, \end{array} \right. \quad (1)$$

де $T(x, \tau)$ та $\eta(x, \tau)$ – температура та концентрація кінцевого продукту хімічної реакції; x – координата; τ – час; ρc , λ та m – об'ємна теплоємність, теплопровідність та пористість сировини, ρ – густина, Q – тепловий ефект, k_0 – константа швидкості хімічної реакції; W – енергія активації; R – постійна газова стала. Функція $P(x, t)$ густина розподілених по об'єму теплових джерел.

Зміну діелектричних властивостей при нагріванні обумовлює залежність діелектричної проникності середовища. Густину теплових джерел представлено у вигляді (3):

$$P = 2q_0 \alpha(x, \tau) \exp\left(-\int_0^{\infty} 2\alpha(x', \tau) dx'\right), \quad (3)$$

де q_0 – інтенсивність випромінювання, α – показник поглинання, що визначається частотою випромінювання і діелектричними властивостями сировини та продукту.

Результативна швидкість температурної хвилі в рухомому середовищі визначається сумою швидкостей конвекції та власної швидкості температурної хвилі в сталому стані. Тобто, якщо напрямки руху середовища і розподілення температурної автохвилі збігаються, то конвекція сприяє збільшенню швидкості температурної хвилі.

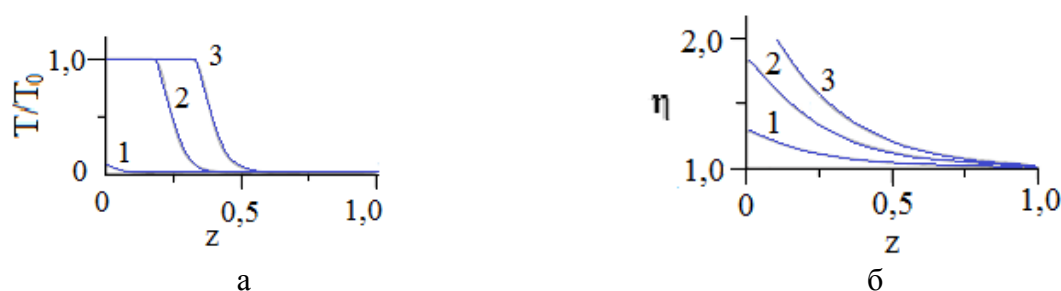
Без урахування залежності коефіцієнта поглинання від температури, значення густини теплових джерел виражено рівнянням (4). Концентрація кінцевого продукту хімічної реакції визначається порядком реакції (рівняння (5)). Початкові та граничні умови виражені рівнянням (6).

$$P = 2q_0\alpha \exp(-2\alpha x). \quad (4)$$

$$f(\eta) = (1 - \eta)^n, \quad n = 1, 2, \dots, \infty. \quad (5)$$

$$\eta(x, \tau = 0) = 0, \quad T(x, \tau = 0) = T_0, \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad T(L, \tau) = T_0. \quad (6)$$

Розв'язавши систему рівнянь методом наближень по неявній схемі за умови прийняття таких базових значень: $q_0 = 10^5$ Вт/м²; $\lambda = 1$ Вт/м·К; $\rho c = 2 \cdot 10^6$ Дж/м³·К; $Q = 10^5$ Дж/кг; $\alpha = 1$ м⁻¹; $k_0 = 10$ с⁻¹; $W = 10^5$ Дж/м, отримані результати розрахунків зображено на рис. 26 (а, б) у вигляді залежності безрозмірної величини температури, яка дорівнює відношенню досягнутої температури (T) до початкової (T_0) (рис. 1, а) та концентрації кінцевого продукту хімічної реакції η (рис. 1, б)) від безрозмірної координати z ($z = 2\alpha x$) в різні моменти часу (τ).



крива 1 – $\tau = 1800$ с; крива 2 – $\tau = 5400$ с; крива 3 – $\tau = 9000$ с.

Рисунок 1 – Значення відношення температури T до T_0 хімічної реакції (а) та η (б) продукту реакції, що проходить у зоні дії опромінення

Встановлено, що збільшення T призводить до збільшення швидкості хімічної реакції, але надмірне збільшення T в області прореагованих речовин є небажаним.

На основі отриманих даних математичної моделі кінетики хімічних перетворень під впливом електромагнітного опромінення, створено установку синтезу гідразин сульфату, синтез гідразину в якій ініціюється мікрохвильовим опроміненням. В зв'язку з сильно вираженими відновними властивостями гідразину, в процесі його концентрування у вакуум-випарних апаратах втрачається ~ 30 % новоутвореного продукту. А в процесі стабілізації гідразину з наступним переведенням його в малорозчинну сіль – гідразин сульфат, втрати гідразину не перевищують 18 %. Тому виводити гідразин з зони реакції раціональніше у вигляді солі – гідразин сульфату.

Процес конверсії **N**-вмісних сполук конденсату сокової пари в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ складається з таких стадій:

1. Підготовка сировини. У дану стадію входить визначення кількісного складу основної сировини – конденсату сокової пари та підготовка розчину гіпохлориту та гідроксиду натрію для змішування з конденсатами.
2. Змішування основних компонентів реакційної суміші у прямоходовому реакторі змішувачі.
3. Синтез гідразин-сирця в електромагнітному мультимодовому реакторі – основна стадія.
4. Синтез гідразин сульфату.

5. Концентрування синтез-розчину гідразин сульфату та видалення побічних продуктів.
6. Декантація та фільтрація.
7. Сушка.

В результаті реалізації процесу конверсії **N**-вмісних стоків вдалося досягти ступеня перетворення Нітрогену загального в N_2H_4 на рівні 6 %. З урахуванням низьких концентрацій азотовмісної сировини, даний показник є задовільним. Наприклад: ступінь перетворення **N** в N_2H_4 при синтезу Рашига становить 2,6 %).

Отже, досліджена технологія конверсії **N**-вмісних сполу в гідразин може конкурувати з існуючими методами очистки стоків (гідролізом, десорбцією та біологічною доочисткою). Варто зазначити, що впровадження маловідходних технологій основний пріоритет розвинених країн Європи.

УДК 628.3

ТЕХНІЧНЕ ТА ЕКОНОМІЧНЕ ПОРІВНЯННЯ СИСТЕМ АЕРАЦІЇ ПРИ БІОЛОГІЧНОМУ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД

Дзюбій О.А., Саблій Л.А.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського», пр. Перемоги 37, Київ, 03056,
olga.dzyubij@gmail.com*

В результаті розвитку промислових технологій та збільшення ступеня урбанізації збільшується і кількість господарсько-побутових стоків, що, в свою чергу, підвищує навантаження на міські каналізаційні очисні споруди. Основними спорудами, в яких проходить очищення стічних вод (СВ), є аеротенки. Конструкція системи аерації безпосередньо впливає на ступінь очищення стічних вод. Аналіз витрат на експлуатацію станції очищення СВ показує, що витрати електроенергії на роботу системи аерації становлять від 50% до 70%. Достатнє і рівномірне розподілення кисню в системі аерації є запорукою швидкого, економічно вигідного та ефективного очищення стічних вод [1, 2].

Система аерації в аеротенках з активним мулом являє собою комплекс споруд і спеціального устаткування, що забезпечує рідину киснем, підтримку мулу у завислому стані й постійне перемішування стічної води з мулом. За способом диспергування повітря у воді на практиці застосовують три системи аерації: пневматичну, механічну й комбіновану.

Пневматичну аерацію підрозділяють на три типи залежно від розміру пухирців повітря: дрібнобульбашкову (розмір пухирців повітря становить 1–4 мм), середньобульбашкову (5–10 мм), крупнобульбашкову (більше 10 мм). Відмінною технічною рисою дрібнобульбашкового аератора є стійкість мембрани аератора до утворення відкладень, висока пропускна здатність за повітрям і спроможність забезпечити рівномірну аерацію без втрат тиску повітря. Недоліком даної системи аерації є те, що тільки близько 30% верхньої поверхні труби є робочою і створює дрібнобульбашкову аерацію, а інша частина (нижня й бічні) або не працює, або працює в струменевому режимі [3].

Перевагою крупнобульбашкових аераторів перед дрібнобульбашковими, є те, що вони майже не засмічуються. Але за рахунок розвитку струменевої течії рідини, відбувається значне